



**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Docket No: Q76616

Hiroshi SUMI, et al.

Appln. No.: 10/620,346

Group Art Unit: Not Yet Assigned

Confirmation No.: Not Yet Assigned

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: July 17, 2003

For: COPPER PASTE, WIRING BOARD USING THE SAME, AND PRODUCTION  
METHOD OF WIRING BOARD

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which claims to  
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to  
acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

Abraham J. Rosner  
Registration No. 33,276

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

**23373**

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: JAPAN 2002-208319  
JAPAN 2002-208321

Date: October 28, 2003

日 本 国 特 許  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 7月17日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-208319

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-208319 ]

出 願 人  
Applicant(s):

日本特殊陶業株式会社

2003年 6月 5日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎

出証番号 出証特2003-3043625

【書類名】 特許願

【整理番号】 PK613NGK

【提出日】 平成14年 7月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05K 1/03  
H05K 1/09

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊  
陶業株式会社内

【氏名】 墨 泰志

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊  
陶業株式会社内

【氏名】 水谷 秀俊

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊  
陶業株式会社内

【氏名】 佐藤 学

【特許出願人】

【識別番号】 000004547

【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100082500

【弁理士】

【氏名又は名称】 足立 勉

【電話番号】 052-231-7835

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007102

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9902936

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】 銅ペーストとそれを用いた配線基板及び配線基板の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅粉末と有機ビヒクルと平均粒子径が50nm以下のSiO<sub>2</sub>微粒子とを含有することを特徴とする銅ペースト。

【請求項2】 前記SiO<sub>2</sub>微粒子は、銅粉末100質量部に対して0.5～2.0質量部含有されている請求項1に記載の銅ペースト。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載の銅ペーストをセラミックグリーンシートに塗布して焼成し、導体層と絶縁層とを形成したことを特徴とする配線基板。

【請求項4】 前記導体層は、比抵抗が $3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項3に記載の配線基板。

【請求項5】 前記絶縁層中のアルカリ金属含有量が酸化物換算で0.5mol%以下であることを特徴とする請求項3又は請求項4に記載の配線基板。

【請求項6】 請求項1又は請求項2に記載の銅ペーストを用いて、請求項3～請求項5の何れか記載の配線基板を製造する製造方法であって、銅ペーストを塗布したセラミックグリーンシートを、650～900℃の湿潤窒素中で有機成分を除去し、次いで、850～1050で焼成することを特徴とする配線基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、配線基板上に回路を形成するために、セラミックグリーンシート上に印刷して同時焼成される銅ペースト、及びそれを用いた配線基板に関するものであり、特に高周波回路を形成するために用いられ、伝送損失が少なく高密度な実装ができる銅ペースト、及びそれを用いた配線基板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、配線基板は、情報通信の高速化に伴い、GHz帯以上の高周波領域で使

用され、伝送損失の低減が要求されている。このため、配線基板は、比較的低い誘電率をもつセラミック基板上に、導体抵抗が低くて低融点な金属である銀や銅等から成る導体層が形成されている。回路の高密度化が進むにしたいが、銀よりも耐マイグレーション性に優れた銅を導体層に用いた配線基板が要求されている。

#### 【0003】

銅を導体層に用いた配線基板を作製するには、銅の酸化を抑制しつつ有機成分の除去を効率良く行う必要がある。例えば、湿潤窒素雰囲気中（水蒸気と窒素ガスの混合雰囲気中）で焼成する方法が知られている。まず、セラミック原料粉末と有機バインダー、溶媒等を用いて調製したスラリーを作製し、ドクターブレード法等のシート成形法によりセラミックグリーンシートを成形する。このセラミックグリーンシート上に、銅ペーストを用いて配線パターン印刷して乾燥させ、次いで、このセラミックグリーンシートを、水蒸気と窒素ガスの混合雰囲気中において、数百℃の温度で脱バインダーを行って銅ペースト及びセラミックグリーンシートに含有される有機成分を除去し、略1000℃以上に昇温して焼成を行うことにより作製される。

#### 【0004】

配線基板は、焼成工程において導体層となる銅と絶縁層となるセラミック基板との焼結温度及び焼成収縮のタイミングが異なるので、焼成によって反りやうねりが発生しやすい。この問題を改善するために、特開平10-95686号公報で開示された銅メタライズ組成物及びそれを用いたガラスセラミック配線基板、及び特開平8-148783号公報で開示された銅ペースト及び多層配線基板の製造方法などが知られている。

#### 【0005】

特開平10-95686号公報に記載された銅メタライズ組成物及びそれを用いたガラスセラミック配線基板は、特定の無機物を添加した銅ペーストを導体層として用い、ガラスセラミック磁器と同時焼成したものであり、銅ペースト中に特定の無機物を添加することにより銅の収縮開始温度とセラミック磁器の収縮開始温度とを近づけて、焼成後の基板の反りやうねりを低減しようとするものである。

る。

【 0 0 0 6 】

一方、特開平 8-14,8783 号公報で開示された銅ペースト及び多層配線基板の製造方法は、ガラスセラミックグリーンシート上に非結晶性のガラス粉末を含有させた銅ペーストを印刷して焼成したものであり、銅の低温下での急激な焼結を抑制し、焼成後の基板の反りやうねりを低減しようとするものである。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平 10-95686 号公報に記載された銅メタライズ組成物及びそれを用いたガラスセラミック配線基板によれば、銅ペースト中に特定の無機物を添加しているので、導体層となる銅の焼結が阻害されて緻密な焼結を得ることができず、導体層の抵抗値が高くなるという問題点がある。

【 0 0 0 8 】

また、特開平 8-148783 号公報で開示された銅ペースト及び多層配線基板の製造方法によれば、銅ペーストにガラスフリットを添加しているので、焼成した後に、導体層の表面にガラスが浮き出して残留しやすく、メッキ処理及び半田付け処理が困難になるという問題点がある。

【 0 0 0 9 】

本発明は、前記問題点を解決するもので、導体層に銅を用いた配線基板において、焼成による反りやうねりを低減でき、配線基板の表面に微細で緻密な配線パターンを形成でき、メッキ性及び半田付け性に優れた配線基板を製造できる銅ペーストとそれを用いた配線基板及び配線基板の製造方法を提供することを目的とするものである。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段及び発明の効果】

かかる目的を達成するためになされた請求項 1 に記載の発明は、銅粉末と有機ビヒクルと平均粒子径が 50 nm 以下の  $\text{SiO}_2$  微粒子とを含有することを特徴とする銅ペーストである。

【 0 0 1 1 】

この銅ペーストを湿潤窒素雰囲気中にさらすと、焼成時に銅粉末の焼結性が向上されて緻密で低抵抗な導体層が形成され、メッキ性及び半田付け性が良好であり、且つ、反りやうねりが小さい配線基板を得ることができるという作用効果が得られる。

【 0 0 1 2 】

前記  $\text{SiO}_2$  微粒子は、焼成温度よりも低温域で行われる脱バインダー過程においては、銅粉末の焼成開始温度を遅らせて緻密化させないようにして、有機成分の飛散を容易にする作用効果を奏すると共に、銅粉末の焼結開始温度とセラミックグリーンシートの焼結開始温度とを近づける作用効果を奏する。しかし、脱バインダー工程で湿潤窒素中にさらされたことにより、その後の高温下での焼成過程においては逆に、銅粉末の焼結を促進させて緻密な焼結体を形成させるために、セラミック基板の反りやうねりの発生を抑制する作用効果を奏することができる。このように、本発明の銅ペーストは、終始酸化雰囲気中で焼成される導体ペースト（例えば、銀、金等の貴金属系ペースト）では奏することのできない特異な効果を奏することができる。

【 0 0 1 3 】

また、 $\text{SiO}_2$  微粒子は、その平均粒径が  $50 \text{ nm}$  以下が好ましく、更に  $30 \text{ nm}$  以下若しくは  $40 \text{ nm}$  以下が好ましい。その理由は、平均粒径が  $50 \text{ nm}$  より大きいと、配線基板に反りやうねりが発生しやすくなるので好ましくないからである。

【 0 0 1 4 】

また、 $\text{SiO}_2$  微粒子は、疎水処理をしないで表面が親水性であることが好ましい。その理由は、疎水処理をしたものは、銅ペースト中に含まれる有機成分の分解性が悪くなるので好ましくない。

また、請求項 2 に記載の銅ペーストのように、 $\text{SiO}_2$  微粒子の添加量は、銅粉末  $100$  質量部に対し、 $0.1 \sim 5.0$  質量部の範囲が好ましい。その理由は、 $0.1$  質量部より小さいと配線基板に反りやうねりが発生し易く、 $5.0$  質量部より大きいと導電体のメッキ性や半田付け性を損なうからである。

【 0 0 1 5 】



請求項 1 に記載の銅ペーストは、銅粉末の平均粒径が  $0.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲が好ましく、更に  $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 、特には  $1 \sim 7 \mu\text{m}$  が好ましい。その理由は、銅粉末の平均粒径が  $0.5 \mu\text{m}$  より小さいと、銅の焼結開始温度が低くなりすぎて配線基板に反りやうねりが発生することがあり、銅粉末の平均粒径が  $10 \mu\text{m}$  より大きいと、配線基板に微細な配線パターンを形成することが困難になるからである。銅粉末の形状は、略球状、樹枝状、フレーク状等のいずれでも使用できる。

【0016】

また、銅ペーストは、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の化合物を含まないものが好ましい。その理由は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の化合物を含むと、配線基板の誘電損失などの電気特性が損なわれるからである。

また、銅ペーストは、ガラスフリットが含まれていないものが好ましい。その理由は、ガラスフリットが含まれていると、焼成後の導体層表面にガラスが残留して、メッキ性や半田付け性を損なうからである。

【0017】

有機ビヒクルは、有機高分子を有機溶剤に溶解させたもので有り、この有機高分子は、エチルセルロース、アクリル樹脂、ポリメチルスチレン、ブチラール樹脂、PTFE、アルキッド樹脂、ポリアルキレンカーボネート等の少なくともいずれか一つを用いる。特に、アクリル樹脂が好ましく、更には、ポリ- $n$ -ブチルメタクリレート、ポリ-2-エチルヘキシルメタクリレートが好ましい。その理由は、焼成において分解性を向上させて緻密で低抵抗の導体層を得ることができるからである。

【0018】

有機溶剤は、テルピネオール、ブチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトール、シブチルフタレート等の高沸点溶剤を使用することが好ましい。

尚、本発明の銅ペーストは、可塑剤、増粘剤、レベリング剤、消泡剤等の成分が含有されていてもよい。

【0019】

請求項 3 に記載の発明は、請求項 1 又は請求項 2 に記載の銅ペーストをセラミ

ックグリーンシートに塗布して焼成し、導体層と絶縁層とを形成したことを特徴とする配線基板である。

本発明の配線基板は、同時焼結性に優れた銅ペーストが用いられているので、導体層の抵抗値が低く、微細な配線パターンが得られ、且つ、焼成において反りやうねりなどの変形が少ないものが得られるという作用効果を有する。

【 0 0 2 0 】

また、請求項 4 に記載の発明は、請求項 3 に記載の配線基板において、導体層の比抵抗が  $3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  以下であることを特徴とする。

請求項 4 に記載の配線基板によれば、緻密に焼結された導体層によって比抵抗値が  $3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  以下となっているので、10GHz 帯以上の高周波信号を伝送する配線基板において伝送損失を低減できるという作用効果が得られる。

【 0 0 2 1 】

また、請求項 5 に記載の発明は、請求項 3 又は請求項 4 に記載の配線基板において、絶縁層中のアルカリ金属含有量が酸化物換算で 0.5mol% 以下であることを特徴とする。

請求項 5 に記載の配線基板によれば、配線基板の誘電損失などの電気特性が損なわれることなく、高周波帯域で安定した電気特性を有するという作用効果が得られる。特に、アルカリ金属含有量が酸化物換算で 0.5mol% 以下に規定することにより、10GHz の伝送信号における誘電損失が 0.003 以下となり高周波特性の優れた配線基板が得られる。

【 0 0 2 2 】

また、アルカリ金属含有量を酸化物換算で 0.2mol% 以下若しくは 0.3mol% 以下に規定することで誘電損失を 0.0015 以下若しくは 0.002 以下にでき周波特性の優れた配線基板が得られる。

また、請求項 6 に記載の発明は、請求項 1 又は請求項 2 に記載の銅ペーストを用いて、請求項 3 ～ 請求項 5 の何れか記載の配線基板を製造する製造方法であって、銅ペーストを塗布したセラミックグリーンシートを、650 ～ 900℃ の湿潤窒素中で有機成分を除去（脱バインダー工程）し、次いで、850 ～ 1050 で焼成することを特徴とする配線基板の製造方法である。ここで、脱バインダー

工程は、続く焼成温度を越えない範囲で設定される。

【 0 0 2 3 】

まず、650℃～900℃の湿潤窒素中でセラミックグリーンシートおよび銅ペースト中に含まれる有機成分が除去（脱バインダー工程）される。ここで、脱バインダー工程は、続く焼成温度を越えない範囲で設定される。銅ペースト中の銅粉末の周囲に $\text{SiO}_2$ 微粒子が分散された状態で脱バインダーされているので、脱バインダー中は銅粉末の焼結開始が抑制されているが、続く高温下での焼成過程においては、脱バインダー時に湿潤窒素中に曝されたことにより銅粉末の焼結が促進されるので、緻密な導体層を得ることができる。

【 0 0 2 4 】

脱バインダー工程に次いで行われる焼成過程では、850℃～1050℃の窒素中または湿潤窒素中で銅とセラミックグリーンシートとが同時に焼成される。それぞれの焼結開始の温度と焼成収縮のタイミングとが近くなるように制御されているので、反りやうねりが無く、緻密で低抵抗で、高周波信号の伝送損失が少ない配線基板を得ることができるという作用効果を有する。

【 0 0 2 5 】

【発明の実施の形態】

（実施の形態1）

以下に、一実施の形態を用いて本発明の請求項1～請求項6に記載の発明について説明する。

【 0 0 2 6 】

①セラミックグリーンシートの作製

まず、 $\text{SiO}_2$ が68.3質量部、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が24.1質量部、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が5.7質量部、 $\text{CaO}$ が6.9質量部の組成を有するガラス粉末50質量部とを混合させて粒径2.5 $\mu\text{m}$ 、アルカリ金属不純物含有量が0.2mol%以下のアルミナとガラスの混合粉末を準備した。

【 0 0 2 7 】

次いで、アルミナとガラスの混合粉末100質量部に対して、アクリル樹脂から成るバインダーを20質量部とフタル酸ジブチルから成る可塑剤10質量部、

適量のトルエン・MEK混合溶媒とを加えスラリーを作製した。

次いで、前記スラリーを用いてドクターブレード法等のシート成形により厚さ  $250\mu\text{m}$  のセラミックグリーンシートを成形した。このセラミックグリーンシートは、比較的低温（ここでは、 $1000^{\circ}\text{C}$  をいう）で焼成できる低温焼成用のグリーンシートである。

【0028】

## ②銅ペーストの作製

次いで、銅粉100質量部に対して、ビヒクルを30質量部と（表1）に表した添加剤とを加え、3本ロールミルで混合して銅ペーストを作製した。

【0029】

【表1】

	銅ペースト組成				うねり量 (mm)	比抵抗 ( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )	半田 濡れ 性
	Cu粒径 ( $\mu\text{m}$ )	添加剤	添加剤 粒径	添加剤 添加量 質量部			
実施例A	4.7	$\text{SiO}_2$	12nm	0.1	+1.52	2.6	良好
実施例B	4.7	$\text{SiO}_2$	12nm	0.2	+0.98	2.5	良好
実施例C	4.7	$\text{SiO}_2$	12nm	0.5	+0.28	2.4	良好
実施例D	4.7	$\text{SiO}_2$	12nm	1.0	-0.01	2.5	良好
実施例E	4.7	$\text{SiO}_2$	12nm	2.0	-0.02	2.7	良好
実施例F	4.7	$\text{SiO}_2$	12nm	5.0	+0.42	3.2	良好
実施例G	0.7	$\text{SiO}_2$	12nm	1.0	+1.36	2.0	良好
実施例H	2.7	$\text{SiO}_2$	12nm	1.0	-0.01	2.3	良好
実施例I	8.8	$\text{SiO}_2$	12nm	1.0	-0.03	3.1	良好
実施例J	4.7	$\text{SiO}_2$	30nm	1.0	+0.02	2.5	良好
実施例K	4.7	$\text{SiO}_2$	7nm	1.0	-0.01	2.4	良好
比較例A	4.7	なし	なし	なし	+2.07	2.5	良好
比較例B	4.7	$\text{SiO}_2$	200nm	1.0	+1.98	2.5	良好
比較例C	4.7	$\text{Al}_2\text{O}_3$	13nm	1.0	+1.02	4.4	良好
比較例D	4.7	ガラス	$2.5\mu\text{m}$	1.0	-0.06	2.2	不良

【0030】

（表1）に示すように、本発明の実施例として実施例A～Kの組成を有する銅ペーストを作製するとともに、本発明の効果と比較するために比較例A～Dの組成を有する銅ペーストを作製した。

実施例A～Kは、A～Fは粒径が $4.7\mu\text{m}$ の銅粉末に粒径が12nmの $\text{SiO}_2$ を添加し、このとき、 $\text{SiO}_2$ の添加量を0.1質量部～5.0質量部の範囲

で変化させたものである。

#### 【 0 0 3 1 】

実施例 G ～ I は、粒径が  $0.7 \mu\text{m}$ 、 $2.7 \mu\text{m}$ 、 $8.8 \mu\text{m}$  の銅粉末に粒径が  $12 \text{ nm}$  の  $\text{SiO}_2$  を  $1.0$  質量部添加したものである。

実施例 J、K は、粒径が  $4.7 \mu\text{m}$  の銅粉末に  $\text{SiO}_2$  を  $1.0$  質量部添加し、このとき、 $\text{SiO}_2$  の粒径を  $7 \text{ nm}$  と  $30 \text{ nm}$  に代えて選択したものである。

#### 【 0 0 3 2 】

比較例 A は、粒径が  $4.7 \mu\text{m}$  の銅粉末を用い、添加剤が無添加の銅ペーストであり、比較例 B は、粒径が  $4.7 \mu\text{m}$  の銅粉末に粒径が  $200 \text{ nm}$  の  $\text{SiO}_2$  を添加した銅ペースト、比較例 C は、粒径が  $4.7 \mu\text{m}$  の銅粉末に粒径が  $13 \text{ nm}$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を  $1.0$  質量部添加した銅ペースト、比較例 D は粒径が  $4.7 \mu\text{m}$  の銅粉末に粒径が  $2.5 \mu\text{m}$  のガラスを  $1.0$  質量部添加した銅ペーストである。

#### 【 0 0 3 3 】

##### ③配線基板の作製

次いで、前記のグリーンシートと銅ペーストを用いて、評価用のサンプルと成る配線基板を作製した。

まず、セラミックグリーンシートを縦  $50 \text{ mm}$  × 横  $60 \text{ mm}$  の寸法に裁断してセラミックグリーンシート片を作製し、このセラミックグリーンシート片の略中央部に縦  $15 \text{ mm}$  × 横  $15 \text{ mm}$  × 厚み  $20 \mu\text{m}$  の寸法で銅ペーストを印刷した試験片 A と、前記セラミックグリーンシート片の上面中央に、 $0.2 \text{ mm}$  の幅で  $57 \text{ mm}$  の長さ、厚み  $20 \mu\text{m}$  の寸法で銅ペーストを印刷した試験片 B とを作製した。

#### 【 0 0 3 4 】

次いで、前記試験片 A と試験片 B とを、水蒸気と窒素ガスの混合雰囲気を調製した炉内に曝し、 $850^\circ\text{C}$  の温度下で  $9$  時間放置し、銅ペースト及びセラミックグリーンシート中に含有する有機成分を脱脂し、続けて、乾燥窒素ガスに置換した後  $1000^\circ\text{C}$  に昇温して、 $2$  時間放置し、焼成を行って配線基板を作製した。

#### 【 0 0 3 5 】

次に、試験片 A を用いて作製した配線基板を用いてうねり量を測定した。うねり量は、配線基板中の銅ペーストの印刷されていない部分と銅ペーストの印刷された部分との最大となる凹凸量を測定し、配線基板の銅パターンのある面方向に凸の形状は+の符号で付与し、配線基板の銅パターンのない面方向に凸の形状は-の符号を付与し、その結果を表 1 に示した。また、この試験片 A の Cu パターンに Ni メッキをし、さらに Ni の上面に Au メッキをした後、260℃の共晶点半田層中に浸漬して、半田の付着面積を観察して、半田濡れ性を比較評価した。半田濡れ性は半田の付着面積が95%以上のものを良好とし、半田の付着面積が95%未満のものを不良とした。

## 【0036】

また、試験片 B を用いて、銅パターンの、幅、厚さ、長さで所定長さあたりの抵抗値を測定し、比抵抗値を測定し、その結果を（表 1）に示した。

表 1 に示すように、本発明の実施例 A～K は、配線基板のうねり量が-0.02mm～+1.36mm、比抵抗が2.0～3.0 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ の範囲であり、うねり量が小さく、比抵抗値の低い配線基板を得ることができた。

## 【0037】

比較例 A は、本発明の実施例 A～F とを比較すると、銅粉末の粒径が4.7 $\mu\text{m}$ であり本発明と等しく、添加物として SiO<sub>2</sub>がされておらず、その結果、回路基板のうねり量が+2.07mmと大きくなっていることが判る。

また、比較例 B は、本発明の実施例 D とを比較すると、銅粉末の粒径が4.7 $\mu\text{m}$ であり本発明の実施例 D と等しく、SiO<sub>2</sub>の粒径が200nmであり本発明の実施例 D の粒径（12nm）よりも大きく、その結果、配線基板のうねり量が+1.98mmと大きくなっていることが判る。SiO<sub>2</sub>の粒径は50nm以下が好ましい。

## 【0038】

また、比較例 C は、本発明の実施例 A～F と比較すると、銅粉末の粒径が4.7 $\mu\text{m}$ であり本発明と等しく、添加物として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した結果、比抵抗値が4.4 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ と大きくなっていることが判る。

また、比較例 D は、本発明の実施例 D と比較すると、銅粉末の粒径が4.7 $\mu\text{m}$

mであり本発明と等しく、添加物として $\text{SiO}_2$ に代えて同量のガラスを添加した結果、うねり量と比抵抗値が本発明の実施例Dと略同等であるが、導体層の表面にガラスの浮き出しがあって半田濡れ性が劣化し、メッキ性や半田付け性が損なうことが判る。

【0039】

また、本発明の実施例中、実施例C、D、Eは、配線基板のうねり量が+0.28mm~-0.02mmと小さく、比抵抗値も他の実施例と同等の水準であるので、 $\text{SiO}_2$ の添加量が特に0.5質量部~2.0質量部の範囲にあるのが好ましいことが判る。

【0040】

(実施の形態2)

次いで、前記実施の形態1で作製したセラミックグリーンシートと実施の形態1中の実施例Iで表した組成を有する銅ペーストを用いて、セラミックグリーンシート上に導体パターンを印刷し、これらを複数枚積層して加圧し、グリーンシート積層体を作成した。

【0041】

次いで、グリーンシート積層体を水蒸気と窒素ガスの混合雰囲気を調製した炉内に曝し、850℃の温度下で放置して脱脂した後に、1000℃の温度下で2時間放置して焼成を行った。

次いで、この配線基板の上面の導体層にNiをメッキし、さらにNiの上面にAuをメッキして配線基板を作製した。

【0042】

得られた配線基板は、10~40GHzの高周波信号に対しても、伝送損失が低く、高周波特性が優れた配線基板が得られた。また、この配線基板上に形成した数十ミクロンの幅の導体層を顕微鏡で拡大して観察したところ、メッキの付着にむらが無く、高精度のパターンが得られた。

【0043】

「本発明の効果を検証するための参考実験」

次に、本発明の実施例による銅ペーストと比較例による銅ペーストとの収縮率

を比較し、本発明の効果を検証する基礎とした。

まず、表 2 に表したように、前記（表 1）実施例 D、比較例 A、比較例 C で用いた銅と添加剤との混合粉末を準備した。次いで、これらの混合粉末を用いて一軸成形を行った後に 1 5 0 M P A の圧力を加えて冷間静水圧成形を行い、銅を主成分とする 3 × 3 × 1 8 m m の直方体の成形体を得た。

【 0 0 4 4 】

次に、前記成形体を窒素雰囲気中において、2 0 ° C ~ 1 0 0 0 ° C まで 1 0 ° C / m i n . の速度で昇温し、このときの収縮率を T M A （熱力学的分析）を用いて測定し、その結果を（表 2）に表した。

【 0 0 4 5 】

【表 2】

	C u 成形体の組成				収縮率 (%)
	C u 粒径 ( $\mu$ m)	添加剤	添加剤の粒径	添加剤の添加 量 (質量部)	
実施例 D	4 . 7	S i O <sub>2</sub>	1 2 n m	1 . 0	5 . 1 0
比較例 A	4 . 7	なし	なし	なし	2 . 6 9
比較例 C	4 . 7	A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 3 n m	1 . 0	5 . 8 6

【 0 0 4 6 】

（表 2）に示すように、実施例 D と比較例 C は収縮率がほぼ同等であり、比較例 A がもっとも収縮率が小さい。しかし、実施の形態により作製した配線基板においてその導体部を S E M （走査型電子顕微鏡）で観察したところ、本発明の実施例 D は比較例 C 及び A に較べて緻密化されていた。

【 0 0 4 7 】

したがって、本発明の銅ペーストを用いて配線基板を製造することにより、収縮率の大小に関わらず、導体層（銅）の焼結性が顕著に向上することが判った。

前記の構成を有する本発明の実施の形態の銅ペーストと配線基板及びその製造方法の作用効果を、以下に記載する。

【 0 0 4 8 】

本発明の実施の形態による銅ペーストは、セラミックグリーンシート上に印刷され、一旦湿潤窒素雰囲気中でさらされた後に焼成されると緻密な導体層が形成



され、抵抗値が小さく、反りやうねりが小さい配線基板を得ることができる。

また、本発明の実施の形態による配線基板は、緻密に焼結された導体層によって比抵抗値が  $3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  以下となっているため 10 GHz 帯以上の高周波信号を伝送する配線基板においても伝送損失を低減できる。

【0049】

また、本発明の実施の形態による配線基板は、誘電損失などの電気特性が損なわれることなく、高周波帯域で安定した電気特性を有し、特に、10 GHz における誘電損失が 0.003 以下となり高周波特性が優れている。

また、本発明の実施の形態による配線基板の製造方法によれば、銅の焼結が促進され緻密な焼結が得られるので抵抗値が少なく高周波信号の伝送損失が少ない配線基板を得ることができる。

【0050】

尚、本発明の実施の形態において、銅ペースト中にはガラスを含有させないものとしたが、配線基板のパターン設計に合わせて、半田付け性やメッキ性が損なわれない程度に微量のガラスが含有されても良い。

また、本発明の実施形態においては、導体層として銅の上面に Ni をメッキし、さらにその上面に Au をメッキしたが、この銅の上面には低抵抗を有する他の金属をメッキしてもよい。

【0051】

また、本発明の配線基板は、導体層の比抵抗値が小さく安定した電気特性を有するので、配線基板内に半導体素子を封入した半導体素子収納用パッケージとして用いると好ましい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 セラミック基板上に印刷されて同時に焼成され、セラミック基板の反りやウネりを低減できる銅ペースト、およびこの銅ペーストを用いた配線基板及び配線基板の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 銅粉末と有機ビヒクルと平均粒子径が50nm以下の $\text{SiO}_2$ 微粒子よりなる銅ペーストを得る。そして、この銅ペーストを塗布して湿潤窒素雰囲気中で脱バインダー処理を行って焼成し、配線基板を得る。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 4 5 4 7 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号

氏 名 日本特殊陶業株式会社